

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

- (11) Japanese Unexamined Patent Application Publication No.
57-152483
- (43) Publication Date: September 20, 1982
- (21) Application No. 57-19523
- (22) Application Date: February 9, 1982
- (72) Inventors: Neil DEEMAN
- (71) Applicant: W. Canning Materials Limited
- (74) Agent: Patent Attorney, Motohiko FUJIMURA

SPECIFICATION

1. Title of the Invention: ELECTRODEPOSITION PROCESS OF
CHROMIUM

2. Claims

(1) An electrodepositing solution comprising trivalent chromium ions and a dissolved compound selected from the classes (I) to (V) defined in the specification, wherein the content of the compound is less than equimolar to the trivalent chromium.

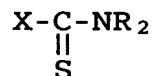
(2) An electrodepositing solution according to Claim 1, wherein the molar ratio of trivalent chromium to the compound is more than 1:0.1, and preferably more than 1:0.01.

(3) An electrodepositing solution according to either Claim 1 or 2, wherein the trivalent chromium content is 0.01

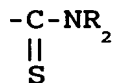
to 1.0 mole.

(4) An electrodepositing solution according to Claim 3, wherein the electrodepositing solution contains 1 to 500 mg/l, and preferably 10 to 100 mg/l, of the compound.

(5) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 4, wherein the compound is a sulfur-containing organic compound which is either a thiocyanate in salt or ester form or a compound represented by the following formula:



(wherein X is (a) -R, -S, or -NR₂ or (b) a group represented by the formula



linked to the group of the first formula by -S- or -S-S-; the individual R groups may be the same or different and are selected from hydrogen, linear or branched alkyl, alkenyl, or alkynyl groups, and mononuclear or binuclear carbocyclic aromatic groups; and the R group may be substituted or unsubstituted by a carboxylic acid group or a salt or ester of carboxylic acid).

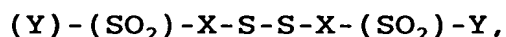
(6) An electrodepositing solution according to Claim 5, wherein the organic compound is sodium thiocyanate, thiourea, N-monoallyl thiourea, N-mono-p-tolyl thiourea, thioacetamide, tetramethylthiuram monosulfide, tetraethylthiuram disulfide,

or sodium diethyldithiocarbamate.

(7) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 4, wherein the compound is a sulfur-containing organic compound represented by the formula

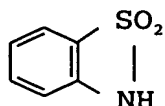


(wherein X is (a) a mercapto group-terminated saturated or unsaturated fatty acid group of 2 to 3 carbon atoms, (b) the disulfide corresponding thereto represented by the formula

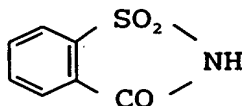


or (c) a single unsubstituted benzene ring; and Y is -ONa, -OH, -NH₂, or when X is a single unsubstituted benzene ring, an -NH- group directly linked to the ortho position of the benzene ring or an -NH-CO- group indirectly linked to the ortho position of the benzene ring).

(8) An electrodepositing solution according to Claim 7, wherein the organic compound is sodium allyl sulfonate $CH_2=CHCH_2SO_3Na$, sodium vinyl sulfonate $CH_2=CHSO_3Na$, mercaptopropane sulfonic acid $HS-CH_2CH_2CH_2SO_3H$, bis-(sodium sulfopropyl)disulfide $HO_3S-CH_2CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2CH_2-SO_3H$, benzene sulfonamide $C_6H_5SO_2NH_2$, thiamazole



or saccharin represented by the following formula.



(9) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 4, wherein the compound is an organic compound represented by the formula



(wherein each of n and m is 1 or 2).

(10) An electrodepositing solution according to Claim 9, wherein the organic compound is dithiodiglycollic acid or thiodiglycollic acid.

(11) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 4, wherein the compound is selected from the group consisting of ortho-mercapto benzoic acid, ortho-mercapto phenol, and ortho-mercapto benzenesulfonic acid.

(12) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 4, wherein the compound is selected from the group consisting of sodium salts of metabisulfite, dithionite, thioether, selenate, selenite, tellurate, and tellurite.

(13) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 12, wherein the compound is organic and has a molecular weight of less than 300.

(14) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 13 further comprising a buffering agent, a

conductivity salt at a concentration up to saturation, a wetting agent and/or an antifoaming agent, wherein the pH is 1.5 to 4.5.

(15) An electrodepositing solution according to any one of Claims 1 to 14, further comprising a reducing agent.

(16) An electrodepositing solution according to Claim 15, wherein the reducing agent is a sulfate, a bisulfite, formaldehyde, glyoxal, or a mixture of at least two thereof.

(17) A chromium electroplating process comprising immersing a workpiece in an electrolytic solution according to any one of Claims 1 to 16 and passing electric current through the electrolytic solution from an anode to the workpiece as a cathode.

(18) A process according to Claim 17, wherein the current density over the workpiece is in the range of 1 to 100 A/0.1 m², the temperature of the bath is in the range of 10°C to 90°C, and the pH is maintained in the range of about 2.5 to 4.0.

(19) An article having at least one surface on which a chromium electrodeposit is produced by a process according to either Claim 17 or 18.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to the electrodeposition of chromium from aqueous electrolytes containing trivalent chromium ions. More particularly, the invention relates to

electrodeposition compositions and electrodeposition processes using the compositions.

Conventionally, chromium has been electrodeposited from solutions containing hexavalent chromium and a small amount of sulfuric acid. However, hexavalent chromium has drawbacks in that it can present serious environment and health hazards and the solution itself is highly toxic and corrosive. In addition, hexavalent chromium has poor electrodeposition uniformity (i.e., throwing power), limited covering power, and low electrical efficiency. Moreover, hexavalent chromium is sensitive to current interruptions, resulting in so-called "white-washing" of the deposit.

In order to overcome the drawbacks, at least in part, electrodepositing baths based on trivalent chromium complex salts have been used. Such electrodepositing baths have excellent throwing power and are tolerant to current interruption. However, the color of the plating obtainable is often darker than that obtained from hexavalent chromium baths. Consequently, the baths containing trivalent chromium complex salts have limited applications.

On the other hand, in one prior proposal, electrodeposition is performed using a solution in which the Cr^{+++} ions are complexed with thiocyanate, setting the $\text{Cr}:\text{NCS}$ molar ratio at 1:1 to 1.6, and preferably at about 1.2, to optimize efficiency and color and minimize undesired gas

emission. Since the thiocyanate complex forms slowly, it was necessary to heat the chromium salt solution with the thiocyanate at 80°C for 2 to 4 hours at a certain pH to equilibrate it prior to use in electrodeposition.

As a result of research by the present inventor, it has been discovered that very low concentrations of thiocyanate can be used without prior equilibration and also that by using other sulfur-containing compounds, preferably sulfur-containing organic compounds (which are not hitherto used in chromium electrodeposition), as additives at equivalently low levels, effective and acceptable electrodeposits can be obtained. In accordance with the present invention, the molar ratio of the compound to the thiocyanate complex is always lower than the molar ratio 1:1, and preferably one or more orders of magnitude lower. Consequently, in the present invention, a different mechanism appears to be involved from the formation of the thiocyanate complex. Possibly, rapid and equilibrated formation of the complex, decomposition and reformation take place in the immediate vicinity of the depositing layer of metal, and the small amount of the compound has an effectively catalytic effect. Of course, the present invention is not limited to the bottom relating to such an effect.

In the present invention, since the content of the sulfur-containing compound is lower than 1:1, it is not

possible to form a complex with all of the trivalent chromium present. It is possible although not necessary for another complexing agent of different type to be present. Uncomplexed trivalent chromium ions are green in color and are generally present in the present invention.

Accordingly, the present invention provides an electrodepositing solution containing trivalent chromium ions together with a dissolved compound selected from the classes (I) to (V) described below, wherein the content of the compound is less than equimolar to the trivalent chromium ions.

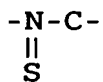
The relative molar concentration of the trivalent chromium to the compound is always higher than the ratio 1:1 described with respect to the thiocyanate complex in the prior art, and is usually higher than 1:0.1. Many compounds are effective at considerably higher chromium ratio of 1:01 or 1:0.001 or in some cases even more.

In practice, the chromium ion concentration is in the range of 0.01 to 1.0 mole. Accordingly, the content of the compound is usually 1 to 500 mg/l, and particularly 10 to 100 mg/l.

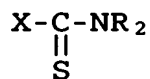
Preferably, the compound is organic and sulfur-containing.

The compounds in the individual classes will be described in detail below.

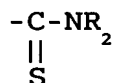
The class (I) compounds consist of those compounds having an



group within the molecule, and preferably either a thiocyanate in salt or ester form, or a compound represented by the following formula:



(wherein X is (a) -R, -S, or -NR₂ or (b) a group represented by the formula

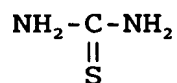


linked to the group of the first formula by -S- or -S-S-; the individual R's may be the same or different and are selected from hydrogen, linear or branched alkyl, alkenyl, or alkynyl groups, and monocyclic (mononuclear) or binuclear carbocyclic aromatic groups; and R may be substituted or unsubstituted by a carboxylic acid group or a salt or ester thereof). The organic compounds should be water-soluble, and therefore, they are usually of relatively low molecular weight (e.g., 300 or less) so that R is preferably hydrogen or an alkyl group of 6 or less carbon atoms, such as C₁ to C₃ alkyl group. Examples of class (I) compounds suitable for use in the present invention include:

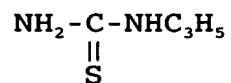
(a) sodium thiocyanate Na⁺(NCS)⁻

(Thiocyanic acid has two tautomers, i.e.,
 $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SH} \rightleftharpoons \text{NH}=\text{C}=\text{S}$)

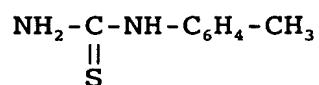
(b) thiourea



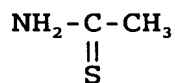
(c) N-monoallyl thiourea



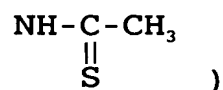
(d) N-mono-p-tolyl thiourea



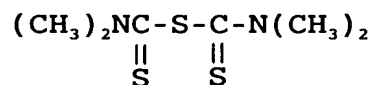
(e) thioacetamide



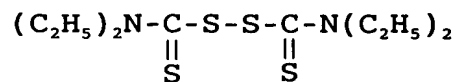
(Also represented by the following formula:



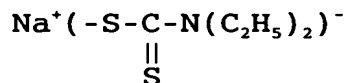
(f) tetramethylthiuram monosulfide



(g) tetramethylthiuram disulfide



(h) sodium diethyldithiocarbamate

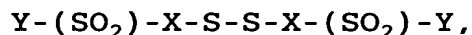


The organic compounds described above may be used alone or in combination.

The class (II) compounds of the present invention consist of compounds represented by the formula



(wherein X is (a) a mercapto group-terminated saturated or unsaturated fatty acid group of 2 to 3 carbon atoms, (b) the disulfide corresponding thereto represented by the formula



or (c) a single unsubstituted benzene ring; and Y is -ONa, -OH, -NH₂, or when X is a single unsubstituted benzene ring, -NH- directly linked to the ortho position of the benzene ring or -NH-CO- indirectly linked to the ortho position of the benzene ring).

Specific examples of class (II) compounds include:

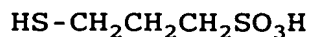
sodium allyl sulfonate



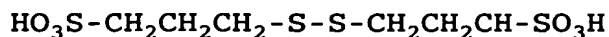
sodium vinyl sulfonate



mercaptopropane sulfonic acid



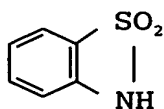
bis-(sodium sulfopropyl)disulfide



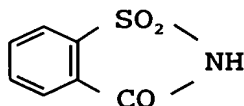
benzene sulfonamide



thiamazole



and saccharin



All of the above compounds have a sulfonic or sulfonamide group attached to a short-chain mercapto-containing group or to a single unsubstituted benzene ring.

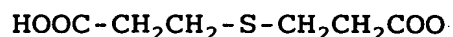
In the present invention, electrodeposition is believed to be performed effectively because transient substances which affect the deposit are formed near the layer of deposit. The compounds out of the definition of class (II) compounds, e.g., compounds obtained by substitution of the benzene ring, are not effective. Consequently, certain naphthalene compounds (2,7-naphthalene disulfonic acid, naphthalene trisulfonic acid, etc.) are not effective. Moreover, the alkyl-substituted toluene-4-sulfonamide or

toluene-4-sulfonic acid is also not effective. The same applies to the bis-benzene sulfonamides or the benzene-m-disulfonic acids. The more complex cyclic compounds, such as 5-sulfosalicylic acid, 3-(bantzothiazolyl-2-mercapto)-propyl sulfonic acid, and 1-(β -hydroxyethyl)-2-imidazolidine thione, also do not give satisfactory results. Moreover, with respect to the alkyl compounds, the corresponding hydroxy-compound, i.e., isothionic acid, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3-\text{H}$, is not of primary interest. If decomposition products are formed in the process of the present invention, it may result from undesirable reactions at the deposition layer due to the complexity in the starting material.

Preferred class (III) compounds are represented by the formula



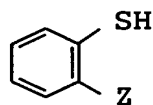
(wherein each of n and m is 1 or 2). Preferred examples are dithiodiglycollic acid and thiodiglycollic acid. Departure from this category of compound is undesirable. Among the compounds represented by the above formula, thiodipropionic acid of higher molecular weight represented by the formula



is less effective than the compounds of lower molecular weight.

Preferred class (IV) compounds are similar to class

(III), and consist of compounds represented by the formula



(wherein Z is a water-solubility-imparting group, such as -COOH, -OH, or -SO₃H).

For example, a compound with the aromatic ring linked by the COOH group and the SH group is effective.

All of the organic compounds of classes (I) to (IV) are interrelated in that they have either one or more thiol groups, or groups electrochemically related thereto.

The class (V) compounds are not organic but inorganic, and consists of the sodium salts of acids of sulfur, selenium, and tellurium. Examples include sodium salts of metabisulfite, dithionite, thioether (sulphide), selenate, selenite, tellurate, and tellurite.

In the present invention, a buffering agent may be incorporated, and boric acid or borates may be used. Alternatively, or in addition to the buffering agent, at least one of other buffering agents may be incorporated, for example, a carboxylic acid or a carboxylic acid salt, such as citrate, tartrate, malate, formate, or acetate.

In order to increase the conductivity of the electrolyte solution and hence reduce the power consumption required for chromium electrodeposition, conductivity salts

may be added. The addition of the conductivity salts are desirable but not essential, and the concentration thereof may vary from zero to the saturated concentration of the salts used.

Examples of conductivity salts include salts of alkali or alkaline earth metals with strong acids, such as chloride or sulfate of potassium or sodium. Ammonium ions are also be useful in increasing conductivity and also provide buffering action.

It is preferable that the solution be acidic because at a pH greater than 4.5, chromium may be precipitated from the solution. At a pH below 1.5, loss in coverage may occur and the plating rate may decrease. The optimum pH is in the range of about 2.5 to 4.0.

Wetting agents or surfactants are desirable, though not essential, because they may increase coverage and plating rates. In such a case, the concentration of the wetting agent or surfactant used is in the range of 0.1 to 10 g/l. Since the electrodepositing solution of the present invention is not highly oxidizing, the choice of wetting agent is not as critical as in hexavalent chromium baths. In practice, those wetting agents frequently employed in nickel electrodeposition baths may be used in the bath of the present invention. Examples thereof include sulfosuccinates, such as sodium dihexylsulfosuccinate, and

alcohol sulfates, such as sodium 2-ethylhexyl sulfate.

Antifoaming agents may also be added.

A particularly preferable solution of the present invention comprises trivalent chromium ions, the water-soluble organic compound described above, a borate and a buffering agent other than borate, a conductivity salt, and a wetting agent, and has a hydrogen concentration sufficient to achieve a pH of less than 4.5.

The presence of incidental amounts of other organic or inorganic substances is acceptable unless they do not produce an undesirable effect. However, when a large amount of hexavalent chromium is present, it is necessary to add a suitable reducing agent, such as a bisulfite, formaldehyde, glyoxal, or especially a sulfite, e.g., sodium sulfite, to convert hexavalent chromium to trivalent chromium. The reduction treatment is required particularly when the electrolytic solution is used directly in contact with an inert anode because trivalent chromium is oxidized to form hexavalent chromium during electrolysis.

The bath of the present invention may be easily prepared by dissolving water-soluble salts of the required inorganic substances and salts of organic substances or other suitable water-soluble substances in sufficient water to afford the desired concentration.

The bath may be prepared at room temperature although

it is preferable to heat the solution to about 50°C to increase the rate of dissolution of the solid content.

The present invention also provides an electrodeposition process in which a workpiece (preferably a metal workpiece) is immersed in the solution and passing electric current through the solution from an anode to the workpiece as a cathode to perform chromium electroplating. Use of this process can give light-colored electrodeposits or layers similar in appearance to those obtained from solutions containing hexavalent chromium.

The operating temperature of the solution of the present invention is preferably in the range of 10°C to 90°C, e.g., 40°C to 60°C, and most preferably 50°C. The current density used is usually in the range of 1 to 100 A/0.1 m² (decimeter²), and most preferably 10 A/0.1 m². If the pH of the solution varies outside the range described above during operation, control may be accomplished by addition of hydrochloric acid or sulfuric acid, or reversely by addition of sodium hydroxide, potassium hydroxide, or ammonium hydroxide.

During operation of the process, it may be advantageous to separate the anode from the solution by a layer of inert material having a porous structure with low permeability to liquid and low resistance to electric current. Alternatively, an ion-selective membrane may be used.

However, the insulating effect should not be excessive. The separation is particularly preferably when chloride ions or other halide ions are present in the solution.

Additionally, if the organic substance content is low in the solution, the efflux treatment after the plating process is simplified.

Furthermore, the present invention provides an article having at least one surface on which a chromium electrodeposit is produced by the process described above.

A dry mixture or concentrated solution of components suitable for dissolution in water is also in the scope of the present invention. The mixture or the concentrated solution is also suitable for dissolution in an electrodepositing bath to replenish desired components, thus preparing the electrodepositing solution as described above.

The mixture or the concentrated solution, for example, contains a trivalent chromium salt, a conductivity salt, boric acid, and a water-soluble organic compound in the following proportions. That is, when the dry mixture is dissolved in water so that the trivalent chromium ion content is 0.01 to 1.0 M, the constituents are formulated so that the pH of the buffering agent is 1.5 to 4.5, and when the organic compound is dissolved in the bath, the ratio of chromium ion to organic substance is greater than 1:0.1. It is possible to prepare the initial bath by dissolving the

composition using a wetting agent.

A replenishment additive preferably contains the chromium salt and the organic compound in higher proportions than those intended for bath operation to compensate for consumption or degradation in use. For example, an additive containing an organic compound and chromium ions in the weight ratio of 1:65 is useful for replenishment and about 200 g/A-hr is utilized, preferably being prepared as a concentrated solution prior to addition.

The present invention will be further described based on the following examples.

(Example 1)

The following components were dissolved in water and the resultant solution was diluted to 1 l with water.

Chrometan (containing 16.2% chromium): 10 g

(Chrometan is the registered trade name for a commercially available product containing chromium sulfate and sodium sulfate.)

Boric acid: 60 g

Potassium sulfate: 100 g

Sodium 2-ethylhexyl sulfate (40% solution): 1.0 ml

The chromium content was therefore 1.62 g (32.2 millimoles). The pH of the solution was adjusted to 3.2 and then the solution was heated to 50°C. A Hull cell test was carried out using a platinum-coated titanium anode and a

brass cathode and using the solution, for 3 minutes at a total current of 5 A. The resultant plating was very poor. That is, the brass plate was discolored and a metallic coating was not obtained. When 100 mg/l (i.e., 1.32 mM) of thiourea (molecular weight 76) was added to the solution and the Hull cell test was carried out, a uniform chromium electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained. The molar ratio of chromium to thiourea was 1:0.0423.

(Example 2)

A solution was prepared as in Example 1 except that, instead of thiourea, 50 mg/l (0.67 mM) of thioacetamide with a molecular weight of 75 was added. A Hull cell test was carried out, and a uniform chromium electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained. The molar ratio of chromium to thioacetamide was 1:0.0214.

(Example 3)

A solution was prepared as in Example 1 except that, instead of thiourea, 50 mg/l (0.625 mM) of sodium thiocyanate with a molecular weight of 80 was added. A Hull cell test was carried out, and a uniform chromium electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained. The molar ratio of chromium to sodium thiocyanate was 1:0.02.

(Example 4)

The following components were dissolved in water and the resultant solution was diluted to 1 l with water.

Chrometan: 100 g

Boric acid: 60 g

Malic acid: 10 g

Potassium sulfate: 100 g

Potassium chloride: 50 g

Sodium 2-ethylhexyl sulfate (40% solution): 0.5 ml

The chromium content was 16.2 g (312 mM).

The pH of the solution was adjusted to 3.5 and then the solution was heated to 50°C. A Hull cell test was carried out. The resultant plating was very poor. That is, although metallic coating was formed at high current densities, green and black streaking occurred at low current densities. When 20 mg/l of mono-N-p-tolyl thiourea with a molecular weight of 166 was added to the solution and the Hull cell test was carried out, a uniform chromium electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained. The molar ratio of chromium to p-tolyl-thiourea was 1:0.00038.

(Example 5)

A test was carried out as in Example 4 except that, instead of a tolyl derivative, 20 mg (molecular weight 116, hence 0.172 mM) of mono-N-allyl thiourea was used, and similar results were obtained. The molar ratio of chromium

to allyl thiourea was 1:0.00055.

(Example 6)

A solution was prepared as in Example 4 except that, instead of tolyl thiourea, 50 mg/l (0.294 mM) of sodium diethyldithiocarbamate with a molecular weight of 170 was added. A Hull cell test was carried out, and a uniform chromium electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained. The molar ratio of chromium to the dithiocarbamate was 1:0.00094.

(Example 7)

The following components were dissolved in water and the resultant solution was diluted to 1 l with water.

Chromic chloride: 5 g (Cr content: 1.64 g, i.e., 31.5 mM)

Boric acid: 60 g

Potassium chloride: 100 g

Sodium sulfate: 150 g

Sodium dihexylsulfosuccinate (60% solution): 0.5 ml

The pH of the solution was adjusted to 2.5 and the solution was heated to 50°C. A Hull cell test was carried out. The resultant plating was very poor. That is, the brass plate was discolored and a metallic coating was not obtained. When 10 mg/l (0.035 mM) of tetraethyl thiuram disulfide with a molecular weight of 286 was added to the solution and the Hull cell test was carried out, a uniform

chromium electrodeposit which had satisfactory tone and which was glossy was obtained. The molar ratio of chromium to the thiuram disulfide was 1:0.00111.

(Example 8)

A solution was prepared as in Example 6 except that, instead of thiuram disulfide, 10 mg/l (0.048 mM) of tetramethylthiuram monosulfide with a molecular weight of 208 was used. A Hull cell test was carried out, and a uniform electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained. The molar ratio of chromium to the thiuram sulfide was 1:0.00152.

(Example 9)

The same process as that in Example 1 was carried out except that, instead of thiourea, each of the following seven compounds was used.

(a) 2 g/l (13.9 mM) of sodium allyl sulfonate

The molar ratio of chromium to saccharin was 1:0.432.

(b) 5 g/l (24.4 mM) of sodium saccharin

The molar ratio of chromium to sodium saccharin was 1:0.758.

(c) 10 mg/l (0.0549 mM) of dithiodiglycollic acid

(Molar ratio 1:0.0017)

(d) 50 mg/l (0.325 mM) of o-mercapto benzoic acid

(Molar ratio 1:0.0101)

(e) 200 mg/l (1.149 mM) of sodium dithionite

(Molar ratio 1:0.0357)

(f) 500 mg/l (2.646 mM) of sodium selenate

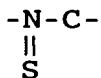
(Molar ratio 1:0.0822)

(g) A mixture of 30 mg/l (0.395 mM) of thiourea (molar ratio of chromium to thiourea 1:0.0123) and 3 g/l (14.6 mM) of sodium saccharin (molar ratio of chromium to sodium saccharin 1:0.453)

In each composition, a significant improvement in plating was achieved, and a uniform chromium electrodeposit which was light-colored and glossy was obtained.

As described above, the present invention provides an aqueous electrodepositing bath containing trivalent chromium together with a component selected from the classes (I) to (V) described below, which is effective in electrodepositing trivalent chromium.

(I) Compounds having an



group, preferably either a thiocyanate or a compound represented by the formula X-CSNR_2 (wherein X is -R, -S, or -NR₂ or -CSNR₂ linked by -S- or -S-S-; and R is H, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, or an aromatic group).

(II) Compounds represented by the formula $(\text{X})\text{-SO}_2\text{-(Y)}$ (wherein X is (a) a mercapto group-containing saturated or unsaturated fatty acid group of 2 to 3 carbon atoms, (b) the

disulfide corresponding thereto represented by the formula $Y-(SO_2)-X-S-S-X-(SO_2)-Y$, or (c) a single unsubstituted benzene ring; and Y is $-ONa$, $-OH$, $-NH_2$, or when X is a single unsubstituted benzene ring, $-NH-$ directly linked to the ortho position of the benzene ring or $-NH-CO-$ indirectly linked to the ortho position of the benzene ring).

(III) Compounds represented by the formula $HOOC-(CH_2)_n-Sm-(CH_2)_m-COOH$ (wherein each of n and m is 1 or 2).

(IV) O-mercapto benzoic acid or an analogous water-soluble o-substituted aromatic mercapto compound.

(V) Sodium salts of sulfate, selenate, and tellurate

Agent: Patent Attorney, Motohiko FUJIMURA

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—152483

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 3/06

識別記号

庁内整理番号
6575—4K

④ 公開 昭和57年(1982)9月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ クロムの電着法

② 特 願 昭57—19523

② 出 願 昭57(1982)2月9日

優先権主張 ③ 1981年2月9日 ③ イギリス
(GB) ④ 8103886

② 発 明 者 ニール・ディーマン
イギリス国ビー30・2ワイジェ
イ・パーミング・スターチリ

① 出 願 人 イ・パーショワ・ロード1095
番地
ダブリュ・キャニング・マテリ
アルズ・リミテッド
イギリス国ビー18 6エイエス
・パーミング・グレイト・ハ
ンプトン・ストリート・ビー・
オー・ボックス288(番地なし)
④ 代 理 人 弁理士 藤村元彦

明 細 書

1. 発明の名称

ク ロ ム の 電 着 法

2. 特許請求の範囲

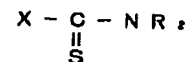
(1) 三価のクロムイオンを含有する電着液であって、明細書に定めた(I)～(V)群の化合物を前記三価のクロムに対して等モル比未満の量溶解含有していることを特徴とする電着液。

(2) 三価のクロムと前記化合物とのモル比が1:0.1より大であり好ましくは1:0.01より大であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電着液。

(3) 三価クロムが0.01～1.0モル含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載の電着液。

(4) 前記電着液には1～500mg/l、好ましくは10～100mg/lの前記化合物が含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の電着液。

(5) 前記化合物は有機硫黄含有物質であって、塩又はエステル状のチオシアネートあるいは下記式



(上式において、XはH-R、-S又は-NR₂、もしくは由式 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NR}_2 \end{array}$ で表わされ -S-又は-S-S-により最初の式の基と結合される基を表わし、各R基は同じであっても異なってもよく、水素、直鎖又は分岐したアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、もしくは単核又は複核炭素環芳香族基を表わし、この基Rはカルボン酸基又はカルボン酸の塩あるいはエステルで置換されていてもいなくともよい)で表わされる化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の電着液。

(6) 前記有機化合物がチオシアン酸ナトリウム、チオウレア、N-モノアリルチオウレア、N-モノ- β -トリルチオウレア、チオアセトアミド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、

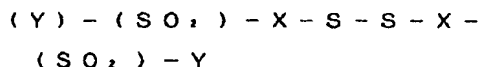
テトラエチルチウラムジサルファイド又はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の電着液。

(7) 前記化合物が式



(上式において、Xは(ⅳ)メルカプト末端基を有する飽和又は不飽和の脂肪酸基であって炭素数2～3の基、

(ⅳ) 対応するジサルファイドであって式



で表わされるもの、又は(ⅳ)単一の未置換ベンゼン環を表わし、Yは $-ONa$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又はXが単一の未置換ベンゼン環である時、このベンゼン環のオルソ位に直接結合する $-NH-$ 基又は間接結合する $-NH-CO-$ 基を表わす)で表わされる硫黄含有有機化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の電着液。

(8) 前記有機化合物がアリルスルホン酸ナ

- 3 -

とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の電着液。

(10) 前記有機化合物がジチオジグリコール酸又はチオジグリコール酸であることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の電着液。

(11) 前記化合物がオルソ-メルカプト安息香酸、オルソ-メルカプトフェノール又はオルソ-メルカプトベンゼンスルホン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1～4項に記載の電着液。

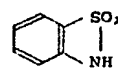
(12) 前記化合物がメタ重亜硫酸、亜ニチオン酸、チオエーテル、セレン酸、亜セレン酸、テルル酸又は亜テルル酸の各ナトリウム塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の電着液。

(13) 前記化合物が有機物質でありその分子量が300より小であることを特徴とする前記特許請求の範囲のいずれかに記載の電着液。

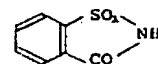
(14) 前記特許請求の範囲のいずれかに記載の電着液であって、そのpHが1.5～4.5

- 5 -

トリウム $CH_2 = CHCH_2SO_3Na$ 、ビニルスルホン酸ナトリウム $CH_2 = CHSO_3Na$ 、メルカプトプロパンスルホン酸 $HS-CH_2CH_2CH_2SO_3H$ 、ビス-(ナトリウムスルホプロピル)ジサルファイド $HO_3S-CH_2CH_2CH_2-S-S-CH_2CH_2CH_2-SO_3H$ 、ベンゼンスルホンアミド $C_6H_5SO_2NH_2$ 、チアマゾール

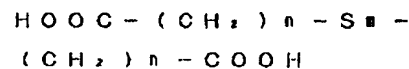


又はサッカリン



であることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の電着液。

(9) 前記化合物が下記式



(上式において、n及びmはそれぞれ1又は2である)で表わされる有機化合物であることを特徴

- 4 -

の範囲であり、更に緩衝剤、飽和温度までの範囲の導電性塩、湿潤剤及び/又は消泡剤を含有することを特徴とする電着液。

(15) 更に還元剤を含有することを特徴とする前記特許請求の範囲のいずれかに記載の電着液。

(16) 前記還元剤が硫酸塩、重亜硫酸塩、ホルムアルデヒド、グリオキザール又はこれらの二以上化合物の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の電着液。

(17) 処理部材を電解液中に浸漬し、この電解液を介して陽極から陰極としての処理部材に通電して電着クロムメッキを行う方法であって、電解液が特許請求の範囲第1～16項のいずれかに記載の電解液であることを特徴とする方法。

(18) 処理部材にかかる電流密度は1～100A/0.1m²の範囲であり、浴温度は10～90℃の範囲であり、かつpHは約2.5～4.0の範囲に保持されることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の方法。

- 6 -

(19) 特許請求の範囲第17項又は第18項に記載した方法により少くとも一表面にクロム電着物を形成せしめたことを特徴とする製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は三価のクロムイオンを含有する水系電解液からのクロム電着に関し、更に詳しくは電着船成物及び斯る船成物を利用する電着法に関する。

従来、クロムを電着させるには六価のクロムと少量の硫酸を含有する溶液を用いていた。しかしながら、六価のクロムは眼病及び健康状態に重大な危険を伴いしかも斯る溶液自体も非常に毒性がつよくかつ腐食性であるという欠点がある。又、六価クロムは均一電着性(即ち、つきまわり)が劣り、被覆力にも限界がありかつ電気効率も悪く、しかも電解槽内に対して敏感であって析出物が所謂白色析出(white-washing)するという欠点があるとされていた。

上記諸欠点を少くとも部分的に解決するものとして、三価クロムの錯塩類を用いた電着浴が使用されている。斯る電着浴は均一電着性に秀れかつ

- 7 -

た。本発明によれば上記化合物の濃度は常にチオシアネート錯体に関して前記したモル比1:1より小であり、好ましくは1析以下モル比は小さい。従って、チオシアネート錯体生成とは異なる機構が本発明の場合作用してあると考えられる。金属の析出層の極く近辺では急速かつ平衡化された錯体の形成、分解及び再構成が行なわれ、少量の上記化合物は効果的な触媒作用を有するものと考えられるが、勿論本発明はこの様な作用に関する水底に限定されるものでないことは言うまでもない。

本発明では、硫酸含有化合物の含量は1:1より小であるので、存在する三価のクロムのすべてとは錯体を形成することはできない。この場合、種類の異なる他の錯化剤を添加することは可能であるが必ずしも必要ではない。錯体化していない三価のクロムイオンは褐色を呈し、本発明に置いては通常この様なイオンは存在している。

従って、本発明は三価のクロムイオン及びこの三価のクロムイオンに対して当モルより少ない量の後記群(I)~(V)の化合物を溶解した状態

- 9 -

電流の中断にも耐えることができる。しかしながら、得られるメッキの色調は六価クロムの浴から得られるものより往々にして濃く、従って三価クロム錯塩類を含有する浴は用途が限られている。

一方、Cr:NCSのモル比を1:1~1.6、好ましくは約1.2としてCr⁺⁺⁺イオンをチオシアネ酸塩で錯塩化した溶液を用いて電着して最適の効率及び色調を達成すると同時に好ましくないガスの発生を最少限とする方法が提案されている。チオシアネート錯体は生成速度が遅いので、電着に使用するに先だちクロム酸塩溶液をチオシアネートと共に80℃で2~4時間一定のpH条件で加熱して安定平衡化することが必要であった。

本発明者による研究の結果、前以って安定平衡化することなくチオシアネ酸塩を非常に低濃度で使用できること及び更に他の硫酸含有化合物、好ましくは硫酸含有有機化合物(これらの化合物は従来クロム電着には使用されていない)も又当量の量から低濃度で添加剤として使用する時効果的かつ許容し得る電着物が得られることを見出し

- 8 -

で含有する電着液を提供するものである。

三価クロムと前記化合物との相対モル濃度は、従来例のチオシアネート錯体に関して記載した比率1:1より常に大であり、通常1:0.1より大である。多くの化合物はクロムの比率が非常に大きい1:0.01あるいは1:0.001又割合によりそれ以上でも効果的である。

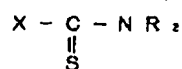
実際には、クロムイオン濃度は0.01~1.0モル範囲であり、従って前記化合物は通常1~500mg/l、特に10~100mg/lである。

前記化合物は好ましくは有機物質であって硫酸を含有するものである。

各群の化合物について以下詳しく説明する。

(I)群の化合物は分子内に-N-C-基を有する化合物であり、好ましくは塩又はエステル状

のチオシアネート又は下記式



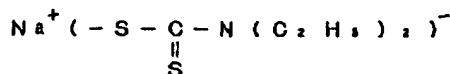
- 10 -

(上式において、Xは(Ⅱ)-R、-S又は-NR₂、もしくは(Ⅱ)-S-又は-S-S-により前記式の化合物に結合される式、 $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ -NR₂、で表わさ

れる別の基を表わし、各Rは同一又は異っていてもよく、水素、それぞれ直鎖又は分岐のアルキル、アルケニル又はアルキニルの各基、及び単環(単核)又は複核炭素環式芳香族基を表わし、カルボン酸基、その塩又はエステルで置換されていても又は置換されていなくともよい)で表わされる化合物である。これらの有機化合物は水溶性でなければならず、従って通常Rが好ましくは水素あるいは炭素数6以下、例えばC₁、ないしC₆のアルキル基であるような比較的分子量が小さいもの(例えば、300以下)である。本発明で使用する適当な(Ⅰ)群の化合物例は以下のものである。

- (a) チオシアン酸ナトリウム $\text{Na}^+(\text{NCS})^-$
(チオシアン酸には2つの互変異性体がある、即ち $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SH}$ と $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$)

- 11 -



上記有機化合物は単独又は混合して使用することもできる。

本発明の(Ⅱ)群の化合物は式



(上式において、Xは(Ⅱ)末端メルカプト基を有する飽和又は不飽和の脂肪族基であって炭素2~3のもの、(Ⅱ)式、 $\text{Y}-(\text{SO}_2)-\text{X}-\text{S}-\text{S}-\text{X}-(\text{SO}_2)-\text{Y}$ 、で表わされる前式に対応するジサルファイド又は(c)単一の未置換ベンゼン環を表わし、Yは-ONa、-OH、-NH₂又はXが単一の未置換ベンゼン環である時、ベンゼン環のオルト位への-NH-の直接結合又は-NH-CO-の間接結合を表わす)で表わされる化合物である。

(Ⅱ)群の具体的化合物としては下記のものがある。

スルホン酸アリルナトリウム



- 13 -

- (b) チオウレア $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$

- (c) N-モノアリルチオウレア $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{NHC}_6\text{H}_5$

- (d) N-モノ-p-トリルチオウレア $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

- (e) チオアセトアミド $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{CH}_3$

(但し、 $\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{CH}_3$ とも表わされる。)

- (f) テトラメチルチウラムモノサルファイド $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})-\text{S}-\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$

- (g) テトラメチルチウラムジサルファイド $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

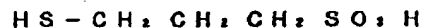
- (h) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム

- 12 -

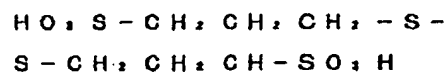
スルホン酸ビニルナトリウム



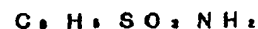
メルカプトプロパンスルホン酸



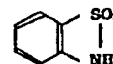
ビス-(ナトリウムスルホプロピル)ジサルファイド



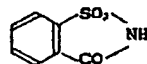
ベンゼンスルホンアミド



チアマゾール(thiazole)



又は
サッカリン



上記化合物は全て、短鎖のメルカプト含有基又は単一の未置換ベンゼン環に結合しているスルホン基又はスルホンアミド基を有している。

本発明の効果が有効に行なえるのは析出物層の

- 14 -

近辺に析出物に影響を与える過激的な物質が形成されていると考えることもできるが、前記(II)群の定数外の化合物、例えばベンゼン環を置換したものは有効でない。従って、或る種のナフタリン化合物(2,7-ナフタリンジスルホン酸、ナフタリントリスルホン酸等)は効果的でない。更に、アルキル置換トルエン-4-スルホンアミド又はトルエン-4-スルホン酸も又効果的でない。同様のことはビス-ベンゼンスルホンアミド類あるいはベンゼン- n -スルホン酸類にも当てはまる。より複雑な環状化合物類、例えば5-スルホサリチル酸、3-(ベンゾチアゾリル-2-メルカプト)-プロピルスルホン酸及び1-(β -ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリグンチオン等も満足な結果が得られない。更に、アルキル化合物に関して言えば、対応するヒドロキシ化合物、即ちイソチオン酸、 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{H}$ 、も興味の主対象とはならない。本発明の方法において分解生成物が生ずるとすれば、これは出発原料が複雑であるので析出層に好ましくない

- 15 -

とで結合したものの効果的である。

上記(I)~(IV)群の有機化合物はすべて1個以上のチオール基又は電気科学的にチオール基と関連のある基を有する点で相関関係があるといえる。

一方、(V)群の化合物は有機化合物でなく無機化合物であり、硫黄、セレン及びテルルの酸のナトリウム塩類、例えばメタ亜硫酸、亜二チオン酸、チオエーテル(sulphide)、セレン酸、亜セレン酸、テルル酸及び亜テルル酸の各ナトリウム塩である。

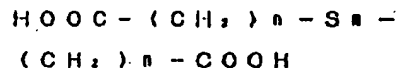
本発明では緩衝剤を添加してもよく、ホウ酸又はホウ酸塩類が使用される。あるいは又前記緩衝剤に加えて、一種以上の他の緩衝剤、例えばカルボン酸又はクエン酸塩、酒石酸塩、マレイン酸塩、酢酸塩、酢酸塩等のカルボン酸塩を加えてもよい。

電解液の電導性を増大させ従ってクロム電着に要する電力消費量を減少させるには、導電性塩類を添加してもよい。導電性塩類の添加は望ましいが必ずしも必要でなく従ってその濃度は零から使

- 17 -

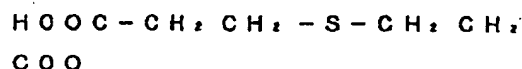
反応が起るためとも考えられる。

(III)群の好ましい化合物としては下記式



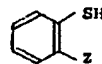
(上式において、 n 及び m は1又は2である)

で表わされる化合物であって、好ましい例としてはジチオジグリコール酸及びチオジグリコール酸である。上記範囲外の化合物は好ましくない。上式の内、分子量の大きい式



で表わされるチオジプロピオン酸は分子量の小さい他の化合物より効果は少ない。

(IV)群の好ましい化合物は(III)群と同様であって、下記式の化合物である。



(上式において、 Z は水溶性付与基、例えば $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{SO}_2\text{H}$ である。)

例えば、芳香族環の例えば COOH 基と SH 基

- 16 -

用塩の飽和濃度の範囲で変えることができる。

導電性塩類としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属と強酸との塩、例えばカリ又はナトリウムの塩化物又は硫酸化物である。アンモニウムイオンは導電性を増大させるのに有効であると同時に緩衝作用もある。

pH 4.5より大の場合クロムが析出してしまふので溶液は酸性にしておくことが好ましいが、pH 1.5以下では被覆ロスが生じる可能性がありメッキ速度が減少する。最適 pH は約 2.5~4.0 の範囲である。

緩衝剤又は界面活性剤を添加すると被覆速度及びメッキ速度が増大するので望ましいが必ずしも必要ではない。この場合、使用濃度は0.1~1.0g/lの範囲である。本発明の電着液は酸化性が強くないので緩衝剤の選択は六価クロム浴の場合ほど臨界的ではない。実際、ニッケル電着浴で頻繁に使用されている緩衝剤であれば本発明の浴でも使用でき、これらの例としてはジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩類

- 18 -

又は2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム等のアルコールの硫酸塩類である。更に、消泡剤を添加してもよい。

本発明の溶液の特に好ましい組成としては三価のクロムイオンと、前記水溶性有機化合物と、ホウ酸塩及びホウ酸塩以外の緩衝剤と、導電性塩と、阻剤とからなり、pHを4.5より小とするに充分の水素濃度とする。

好ましくない影響を与えない限り上記以外の有機又は無機物質が多少存在していてもよい。しかしながら、多量の六価クロムが存在している場合には、重亜硫酸塩、ホルムアルデヒド、グリオキザール、特に亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩等の還元剤を添加して六価クロムを三価クロムとする必要がある。電解時、三価クロムは酸化されて六価クロムとなるので特に電解液を不活性電極と直接接触使用する場合には上記還元処理は必要である。

本発明の浴は所要の無機質の水溶性塩と有機質の塩又は他の適当な水溶性物質を所望の濃度とす

- 19 -

ンモニウムを添加して調整すればよい。

本方法の実施時、電極は溶液から分離させておくのが得策であり、この場合液透過性が少なくかつ電流に対しては低抵抗性の多孔質構造を有する不活性物質層により分離しておくのがよい。あるいは、イオン選択性隔膜を使用してもよい。しかしながら、この様な絶縁分離を過剰に行うべきではない。溶液中に塩化物イオン又は他のハロゲンイオンが存在する場合上記分離は特に好ましい。

なお、溶液中の有機質含有量が低ければメッキ後の溶液処理は簡単になる。

更に、本発明は上記方法により得られたクロム電着物を少くとも一面に有する製品をも提供するものである。

又更に、水に溶解して使用するのに適する成分物質の乾燥混合物あるいは濃縮溶液も本発明の範囲であり、これらの混合物又は濃縮溶液は電着浴中に溶解して所望の成分を補給し上述の様な電着液を調製するのに適している。

上記混合物又は濃縮溶液は例えば三価のクロム

- 21 -

るに充分な水に溶解すれば容易に調製することができる。

浴の調製は室温で可能であるが、固形分の溶解速度を上げるためには約50℃まで溶液を加熱することが好ましい。

本発明は更に電着方法をも提供するものであるが、この方法においては処理部材（好ましくは金属材料）を上記溶液に浸漬し、次いで陽極から陰極として作用する処理部材に溶液を介して通電すれば電着クロムメッキが得られる。本方法を使用すれば、六価クロム含有溶液から得られる電着析出物と外觀上同様の灰色の電着析出物又は膜が得られる。

本発明の溶液の操作温度は好ましくは10℃～90℃の範囲であり、40℃～60℃特に50℃が最適である。電流密度は通常1～100A/0.1m² (decimeter²) が使用され、10A/0.1m² が最適である。溶液のpHが幾何中前記範囲外になった場合には塩酸、硫酸あるいは逆に水酸化ナトリウム、水酸化カリ又は水酸化ア

- 20 -

の塩、導電性塩、ホウ酸、及び水溶性有機化合物を下記の様な割合で含むものである。即ち、三価クロムイオン含量が0.01～1.0Mとなるように乾燥混合物を水に溶解する時、緩衝液のpHが1.5～4.5となりかつ有機化合物を浴中に溶解した時クロムイオン：有機質の比が1：0.1より大となると様に配合する。阻剤を用いて上記組成物を水に溶解すれば初浴の調製ができる。

補給用に添加するものとしては浴作業に使用するための組成より多量のクロム塩及び有機化合物を含ませて、使用による消費あるいは劣化を補填することが好ましい。例えば、有機化合物：クロムイオンの重量比が1：65である添加物は補給用途には有用であり、約200g/A-hr利用され、好ましくは添加に先立ち濃厚溶液として調製し使用する。

本発明を更に下記実施例により説明する。

(実施例1)

下記成分を水に溶解し、得られた溶液を水を用いて1lに希釈した。

- 22 -

クロメタン (Chrometan, クロム含量

16.2%) 10g

(クロメタンは硫酸クロムと硫酸ナトリウムを含有する市販品の登録商標である。)

ホウ酸 60g

硫酸カリ 100g

2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム

(40%溶液) 1.0ml

従って、クロム含量は1.62g (32.2ミリモル)であった。溶液のpHを3.2に調整し、次いで50℃まで加熱した。白金被覆したチタン陽極と貴銅陰極を用いかつ前記溶液を使用して3分間全電流5Aの条件下でハルセルテストを行った。得られたメッキは非常に悪いものであった。即ち、貴銅板は変色しかつ金属コーティングは得られなかった。前記溶液にチオウレア(分子量76)を100mg/l (即ち1.32mM)添加してハルセルテストを行った時、淡色で光沢のある様なクロム電着物が得られた。クロムとチオウレアのモル比は1:0.0423であった。

- 23 -

硫酸カリ 100g

塩化カリ 50g

2-エチルヘキシル硫酸ナトリウム

(40%溶液) 0.5ml

クロム含量は16.2g (312mM)であった。

溶液のpHを3.5にした後、50℃に加熱した。ハルセルテストを行ったところメッキの状態は非常に悪く、高電流密度域では金属コーティングが形成されたが低電流密度域では緑色及び黒色のスジとなっていた。分子量166のモノ-N-ポートリルチオウレアを20mg/l添加してハルセルテストを行ったところ淡色で光沢のある均一なクロム電着物が得られた。クロムとポートリルチオウレアのモル比は1:0.00038であった。

(実施例5)

トリル誘導体の代わりにモノ-N-アリルチオウレア20mg (分子量116であるので0.172mM)を用いた以外実施例4と同様にして、同様の結果が得られた。クロムとアリルチオウレア

- 25 -

(実施例2)

チオウレアの代りに分子量75のチオアセトアミドを50mg/l (0.67mM)添加した以外実施例1と同様にして溶液を調製した。ハルセルテストにより淡色で光沢のある均一なクロム電着物が得られた。クロムとチオアセトアミドとのモル比は1:0.0214であった。

(実施例3)

チオウレアの代りに分子量80のチオシアン酸ナトリウムを50mg/l (0.625mM)添加した以外実施例1と同様にして溶液を調製した。ハルセルテストにより淡色で光沢のある均一なクロム電着物が得られた。クロムとチオシアン酸ナトリウムとのモル比は1:0.02であった。

(実施例4)

下記成分を水に溶解し、得られた溶液を水で1lに希釈した。

クロメタン 100g

ホウ酸 60g

リンゴ酸 10g

- 24 -

のモル比は1:0.00055であった。

(実施例6)

トリルチオウレアの代りに分子量170のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを50mg/l (0.294mM)使用した以外実施例4と同様にして溶液を調製した。ハルセルテストにより淡色で光沢のある均一な電着物が得られた。クロムと前記ジチオカルバミン酸塩のモル比は1:0.00094であった。

(実施例7)

下記成分を水に溶解して、この溶液を水で1lとした。

塩化第二クロム 5g (Cr含量1.64g, 31.5mM)

ホウ酸 60g

塩化カリ 100g

硫酸ナトリウム 150g

ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム

(60%溶液) 0.5ml

溶液のpHを2.5に調整し、50℃まで加熱

- 26 -

した。ハルセルテストで得られたメッキは非常に悪い状態であった。即ち、黄銅板は灰色し、金属コーティングは得られなかった。分子量288のテトラエチルチウラムジサルファイドを10g/l (0.035M) 添加してハルセルテストを行った時、色調がよく光沢のある均一なクロム電着物が得られた。クロムと前記チウラムジサルファイドとのモル比は1:0.00111であった。

(実施例8)

チウラムジサルファイドの代わりに分子量208のテトラメチルチウラムモノサルファイドを10g/l (0.048M) 用いた以外実施例8と同様にして溶液を調製した。ハルセルテストにより灰色で光沢のある均一な電着物が得られた。クロムと前記チウラムサルファイドとのモル比は1:0.00152であった。

(実施例9)

チオウレアの代りに下記7種類の化合物を用いた以外実施例1と同様の方法を行った。

- 27 -

(a) チオウレア30g/l

(0.395M, クロムとのモル比1:0.0123) 及びサッカリンナトリウム3g/l (14.6M, クロムとのモル比1:0.453) の混合物。

すべての組成において、メッキ改良効果があり、灰色で光沢のある均一なクロム電着物が得られた。

以上の如く、本発明は三価のクロムを電着するのに有効な三価のクロムと下記成分を含有する水系電着浴を提供するものである。即ち、

(I) $-N-C-\overset{\overset{||}{S}}{S}$ を含む化合物類、好ましくは

チオシアネート又は式、 $X-CSNR_2$ 、で表わされる化合物(上式において、Xは-R、-S又は-NR₂もしくは-S-又は-S-S-で結合された-CSNR₂、RはH、アルキル、アルケニル、アルキニル又は芳香族の各基を表わす)。

(II) 式、 $(X)-SO_2-(Y)$ 、で表わされる化合物(上式において、Xは(a)末端メルカプト基を有する飽和又は不飽和の脂肪族基であっ

- 29 -

(a) アリルスルホン酸ナトリウム2g/l

(13.9M)

クロム:サッカリンのモル比は

1:0.432。

(b) ナトリウムサッカリン5g/l

(24.4M)

クロム:ナトリウムサッカリンのモル比は

1:0.758。

(c) ジチオグリコール酸10g/l

(0.0549M)

(モル比1:0.0017)。

(d) O-メルカプト安息香酸50g/l

(0.325M)

(モル比1:0.0101)。

(e) 亜二チオン酸ナトリウム200g/l

(1.149M)

(モル比1:0.0357)。

(f) セレン酸ナトリウム500g/l

(2.646M)

(モル比1:0.0822)。

- 28 -

て炭素数2又は3のもの、(b)式、 $Y-(SO_2)-X-S-S-X-(SO_2)-Y$ 、で表わされる上式に対応するジサルファイド又は(C)単一の未置換ベンゼン環、及びYは-ONa、-OH、-NH₂又はXが単一の未置換ベンゼン環である時、前記ベンゼン環のオルト位への直接-NH-結合あるいは間接-NH-CO-結合を表わす)。

(III) 式、 $HOOC-(CH_2)_n-S-(CH_2)_n-COOH$ 、で表わされる化合物(上式において、n及び■は1又は2を表わす)。

(IV) O-メルカプト安息香酸又は同様の水溶性

O-置換芳香族メルカプト化合物類。

(V) 硫黄、セレン及びテルルのナトリウム塩。

代理人 弁理士 藤村元彦

- 30 -